ÜBER

PSEUDO-AMMONIUMBASEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 4. DEZEMBER 1899

VON

MAX KALB

AUS

NÜRNBERG.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1899.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0284

MEINER

LIEBEN MUTTER

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch

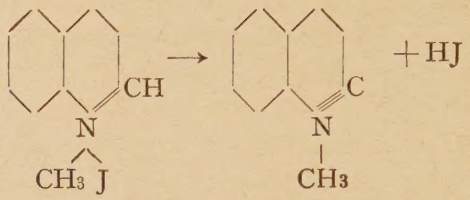
für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Allgemeiner Teil.

Die Konstitution der aus Chinolinalkylaten hervorgehenden sogen. Chinolinammoniumbasen stellt eine vielumstrittene Frage dar. Es ist bekannt, dass man durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Halogenalkylate des Pyridins, Chinolins und ähnlicher tertiärer Ringbasen wenigstens in Lösung die echten, quaternären Ammoniumbasen erhält. Sobald man aber statt Silberoxyd Kaliumhydroxyd anwendet, so resultieren Körper mit anderen Eigenschaften. Die letzterwähnten Substanzen sind zum Unterschied von den wasserlöslichen, echten Ammoniumbasen ätherlöslich und zeigen ein völlig verschiedenes chemisches Verhalten. Über die Entstehung und Konstitution dieser sog. „ätherlöslichen Ammoniumbasen“ herrschten die verschiedensten Ansichten.

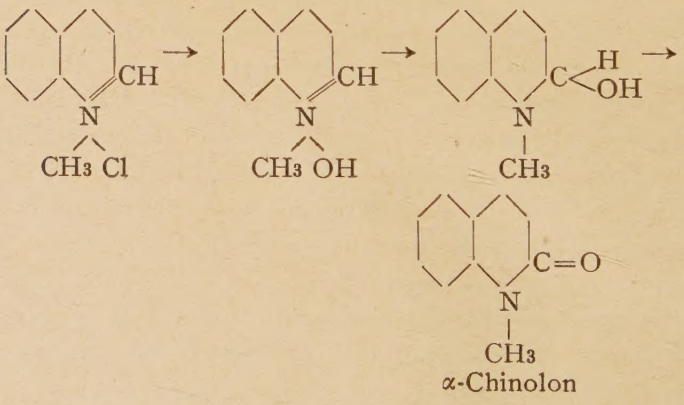
Die Ansicht von *Claus*, dass aus den Halogenalkylaten des Chinolins unter dem Einfluss des

Kalis Halogenwasserstoff abgespalten würde und Körper von folgender Konstitution entstünden:



ist zuerst von *Decker* als unwahrscheinlich erwiesen worden.

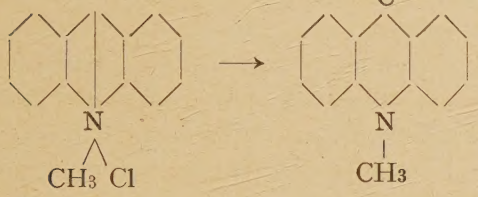
Auf Grund seiner Entdeckung, dass aus Methylchinoliniumsalzen durch Oxydation in alkalischer Lösung Methylchinolon hervorgeht, nimmt er an, dass sich die echte Base zunächst in eine Carbinolbase umlagert, welche dann schon durch den Sauerstoff der Luft in einen ketonähnlichen Körper übergeht, etwa nach folgendem Schema:



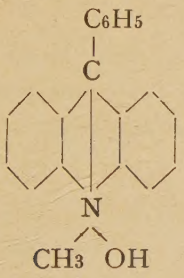
Er führt weiterhin aus, dass der Sauerstoff vom Stickstoff zum benachbarten Kohlenstoff wandert, also zunächst, wie bei dem angeführten Beispiele, in die

α-Stellung; ist dieselbe besetzt, wie z. B. beim Acridin, so wählt sich der Sauerstoff die γ-Stellung; deshalb erhält man aus

Methylacridinium-chlorid → Methyl-γ-Acridon



Ist auch die γ-Stellung nicht mehr frei, wie beim Phenylacridin, so erhält man einen Körper, der nicht mehr oxydiert werden kann, und bei dem, nach *Decker* das Hydroxyl nicht mehr verschoben ist, der also das wirkliche, quaternäre Ammonhydrat



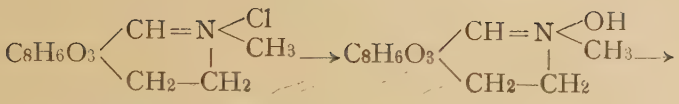
darstellt. Nach dieser Ansicht würden also Carbinolbasen dieser Körper überhaupt noch nicht dargestellt sein, da die Base aus Phenylmethylacridiniumchlorid und Kali das echte, quaternäre Phenylmethylacridiniumhydrat sein soll.

Dass ein Körper der letzterwähnten Konstitution als eine echte Ammoniumbase wasserunlöslich und ätherlöslich sein könnte, will *Decker* aus dem hohen

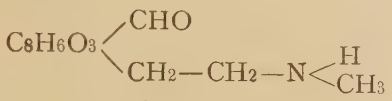
Molekulargewichte, ferner, wie er sich ausdrückt, aus den „Eigentümlichkeiten des Stickstoffs im aromatischen Ring“ erklären. Er meint, dass diese Unlöslichkeit durchaus nicht charakteristisch für die Pyridin- oder Chinolinreihe sei, sondern dass die Löslichkeit sich vermindere durch den Eintritt der Brom-, Nitro- oder neuer Kohlenwasserstoffgruppen, dagegen durch dem Wasser konstitutionell nahestehende Gruppen, wie die Hydroxyl, die Sulfosäure- oder die Carboxylgruppe vermehrt werde. Schliesslich spricht er die Ansicht aus, dass man lediglich durch passende Wahl der Atomgruppen alle Löslichkeitsverhältnisse quaternärer Basen darstellen könnte, vom stark Wasser anziehenden, zerfliesslichen Tetramethylammoniumhydroxyd angefangen bis zum Phenylmethylacridiniumhydrat, das man mit Wasser unverändert kochen kann.

Auch *Bernthsen*[1] sieht in dem eben erwähnten unlöslichen Körper ein Übergangsglied von den wasserlöslichen zu den ätherlöslichen Ammoniumbasen.

Roser endlich glaubt, dass bei den Chinolinammoniumbasen ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei dem von ihm genau untersuchten Cotarnin. Nach seinen Ausführungen besitzen die Salze des Cotarnins die Ammoniumkonstitution. Aus ihnen wird durch Kali das nur mässig lösliche Cotarnin ausgefällt. *Roser* nimmt nun an, dass die zuerst zweifellos entstehende Ammoniumbase sich unter intramolekularer Umlagerung und Aufhebung der Doppelbindung in das eine Aldehydkonstitution besitzende Cotarnin umwandelt.

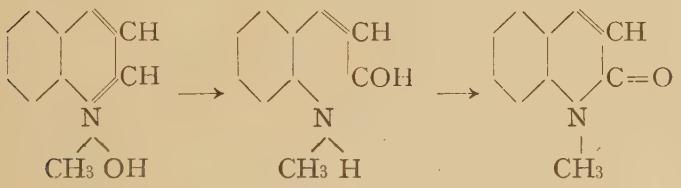


Cotarninchlorhydrat



Cotarnin.

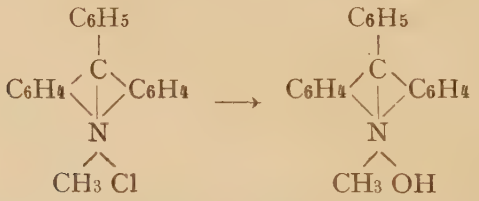
Nach seiner Ansicht vollzieht sich ein ähnlicher Vorgang bei den sog. Chinolinammoniumbasen; er führt aus, dass durch die Annahme eines intermediär gebildeten Aldehydes die Oxydation zu Chinolonen eine bessere Erklärung fände.



Man hat also vielfach, nach den Ansichten von *Bernthsen* und *Decker*, die vorhin beschriebene, wasserunlösliche Abscheidung aus Phenylmethylacridiniumsalzen durch Kali und ähnliche weit verbreitete Körper für wirkliche Ammoniumbasen erklärt und ihnen nur wegen ihrer unerklärlichen Eigenschaften bisweilen die Beinamen „unechte“ oder „abnorme“ Ammonbasen gegeben.

Es ist mir nun gelungen, nachzuweisen, dass diese Ansicht unhaltbar ist. Meinen Untersuchungen gemäss sind diese Körper überhaupt keine Ammoniumbasen, sondern nach der Bezeichnung von Prof. *Hantzsch* Pseudo-Ammoniumbasen.

Es sind dies Verbindungen, welche isomer zu den echten Ammoniumhydroxylbasen sind und im Gegensatz zu diesen stark alkalischen Elektrolyten neutrale, indifferente Nichtelektrolyte darstellen. Im Gegensatz zu den echten Ammoniumhydroxylbasen, die ein völlig dissociiertes Hydroxyl besitzen, enthalten die Pseudobasen ein nicht joni siertes, in den meisten Fällen alkoholisches Hydroxyl. Man kann mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit auf das Bestimmteste nachweisen, dass zuerst aus den echten Acridiniumsalzen durch Kali eine stark alkalisch reagierende Base vom Dissociationsgrade des Kalis, also zweiffellos das völlig dissociierte Phenylmethylacridiniumhydroxyd, entsteht.



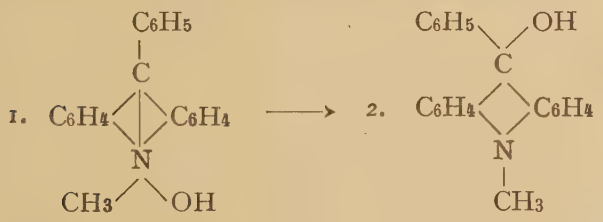
Methyl-Phenylacridinium-chlorid. Methyl-Phenylacridinium-hydrat.

In dem Masse, als sich der indifferente Körper, der bislang für die echte Base angesprochen worden ist, unter Trübung der Flüssigkeit abscheidet, geht die Leitfähigkeit zurück und sinkt schliesslich, sobald sich der Körper quantitativ abgeschieden hat, auf Null. In völliger Übereinstimmung damit reagiert die anfangs stark alkalische Flüssigkeit nunmehr vollständig neutral.

Da die Analysen des indifferenten Körpers, welche *Decker* ausgeführt hat, vorzüglich auf die

Formel eines Ammoniumhydroxydes stimmen, so ist ersteres sicher ein Isomeres der echten, zuerst entstandenen Base, welches autokatalytisch durch Einwirkung der eigenen Hydroxyljonen entstanden ist.

Hierdurch ist schon die Konstitution der Pseudobase unzweifelhaft gegeben. Es setzt sich das vom Ammoniumstickstoff abdissociierte Hydroxyl unter Lösung der centralen Bindung am gegenüber liegenden Kohlenstoff fest, indem aus dem Acridin ein Hydroacridinderivat wird. Die Pseudobase ist danach ein Carbinol und zwar das der echten Ammoniumbase (1) isomere Phenylmethylacridol (2).



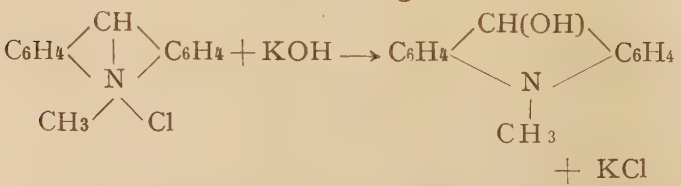
Diese Beobachtungen lassen sich in folgenden Sätzen verallgemeinern:

Alle Ammonbasen, die keine Ammoniakwasserstoffatome mehr enthalten, sind vom Dissociationsgrade des Kalis, gleichgültig welche Molekülgrösse und Konstitution sie sonst haben mögen, wie dies z. B. beim Pyridin- und Chinolinmethyliumhydrat, $C_5H_5 : N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$; $C_9H_7 : N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$ bewiesen wurde. Solche Ammonbasen, welche nicht vier einwertige Kohlenwasserstoffgruppen, sondern

weniger als vier mehrwertige ringförmige Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, sind jedoch nicht, wie Tetramethylammoniumhydroxyd, in festem Zustand beständig, sondern veränderlich und zwar primär meist so, dass das Hydroxyl vom Stickstoff zum Kohlenstoff unter Lösung einer Doppelbindung wandert. So entsteht im allgemeinen aus der echten Ammoniumbase die Pseudobase.

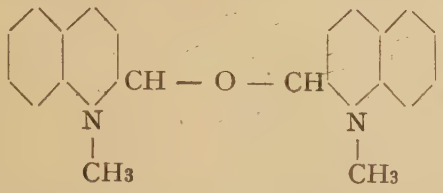
dissociiert undissociiert.

Diese Verhältnisse stellen sich am einfachsten in der Phenylacridinreihe dar, wo sich das Phenylmethylacridiniumhydrat in das Phenylmethylacridol umlagert; ganz analog isomerisieren sich nach dem angegebenen Schema das Methylacridinmethyliumhydrat und das Acridinmethyliumhydrat in die entsprechenden Pseudobasen; in letzterem Falle sogar so rasch, dass die Isomerisation durch Leitfähigkeit kaum mehr nachgewiesen werden kann; d. i. aus dem Methylacridiniumchlorid wird durch Kali fast momentan die Pseudobase hergestellt.



Diese Umlagerungen gehen am leichtesten in der Acridinreihe vor sich, wie überhaupt hier die Verhältnisse am durchsichtigsten sind. Dann folgt die Chinolinreihe, bei der aber das Hydroxyl in die

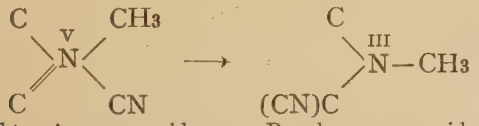
Orthostellung wandert und eine Anhydrisierung stattfindet, indem das aetherartige Oxyd des Methylchinolols entsteht:



Die Isochinolin-, wie die Chinaldinreihe bieten keine besonderen Eigentümlichkeiten. Am beständigsten zeigt sich das Pyridinmethyliumhydrat, das bei der Zerstörung durch Kali keine Pseudobase, sondern nur undefinierte Harze als Umwandlungsprodukte liefert.

Pseudoammoniumcyanide.

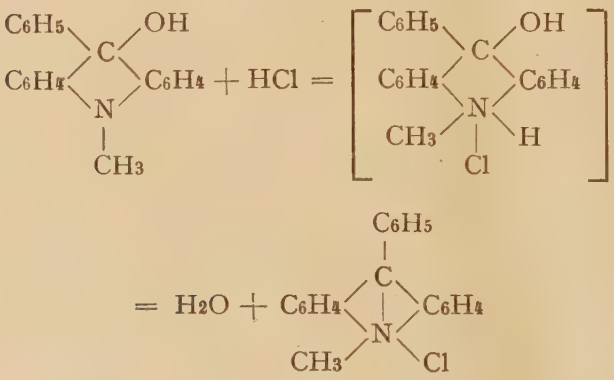
Bei den Cyaniden finden wir analoge Thatsachen wie bei den Basen. Die primär entstehenden wasserlöslichen, dissociirten, echten Ammoniumcyanide gehen in wasserunlösliche, undissociierte Isomere vom Carbinoltypus über, welch letztere nicht mehr umwandelbar sind.



Echtes Ammoncyanid — Pseudoammoncyanid

Dieses letztere Cyanid entsteht meist nur aus den echten Ammoniumsalzen oder aus der echten Ammonbase, während die Pseudobase nachweisbar nicht mit Blausäure reagiert. Diese Thatsache, dass nur das in der Umwandlung begriffene Molekül reagiert, ist bemerkenswerth und beweist die grosse Reaktionsfähigkeit labiler Formen.

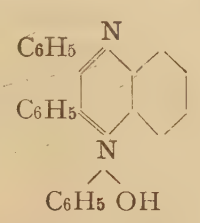
Das indifferente, undissociierte Cyanid erweist sich als säurestabil; denn es wird durch Salzsäure nicht in das Chlorid zurückverwandelt; die Carbinole dagegen sind nicht säurebeständig und geben bei der Behandlung mit Säuren sehr leicht die echten Ammoniumsalze zurück. Diese Thatsache lässt sich leicht so erklären, dass sich zuerst Salzsäure an die Pseudobase addiert und dieses labile Zwischenprodukt dann unter Wasserabspaltung in das echte Salz übergeht.



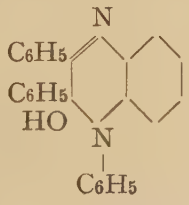
In den oben geschilderten Vorgängen haben wir das Beispiel einer Jonisations-Isomerie zwischen der echten, dissociierten Ammonbase und der nicht dissociierten Pseudobase und zwischen dem echten, dissociierten Ammoniumcyanid und dem nicht dissociierten Pseudocyanid vom Carbinoltypus.

Auch andere, im freien Zustand bekannte, bisher für echte Ammoniumbasen erklärte, wasserunlösliche und undissociierte Körper sind Pseudobasen.

So wurde für das Kondensationsprodukt aus Benzil und o-Amidodiphenylamin, das *Kehrmann* für die echte Phenazoniumbase hielt, der Beweis der Carbinolkonstitution durch Feststellung des scheinbaren, elektrischen Widerspruches zwischen Salz und Base erbracht.



Gemäss allen bekannten Thatsachen entsteht, bei gleicher Konstitution von Salz und Base, aus einem neutralen, nicht hydrolysierten Chlorid oder Nitrat stets eine alkalisch reagierende, dissociierte Base und umgekehrt erzeugt eine nicht dissociierte Base mit starken Säuren stets saure, hydrolytisch gespaltene Salze. Wenn nun, wie im angeführten Beispiele, ein neutrales, nicht hydrolytisch gespaltenes Salz mit Natron wiederum einen neutralen Nichtleiter abscheidet und wenn dieser indifferente, unlösliche Körper mit starken Säuren wiederum die neutralen, nicht hydrolysierten Ammoniumsalze erzeugt, so müssen Salz und abgeschiedene Base verschiedene Konstitution besitzen. Mit anderen Worten: wir haben es hier mit einem abnormen Neutralisationsphänomen zu thun; der indifferente, bisher für die echte Base gehaltene Körper ist den Ausführungen gemäss nicht die echte Phenazoniumbase, sondern die ihr isomere Pseudobase:



Ueberall herrscht also die Tendenz, dass durch den Einfluss von Hydroxyljonen (Basen) das Ammoniumhydroxyl vom Stickstoff wegwandert und dadurch der fünfwertige Stickstoff in den dreiwertigen verwandelt wird, während das Umgekehrte durch Wasserstoffjonen (Säuren) stattfindet.

Die Basen vom Typus des Tetraalkylammoniumhydrates sind nur deshalb so stabil, weil jede Möglichkeit einer Umlagerung oder eines Zerfalles ausgeschlossen ist.

Bei den ringförmigen Ammonhydraten scheint aber die oben nachgewiesene Wanderung des Hydroxyls stets einzutreten: aus den echten Ammonhydraten entstehen die isomeren Carbinole. — Ebenso verhält es sich mit den Cyaniden: die echten Ammoniumcyanide isomerisieren sich zu Pseudocyaniden vom Carbinoltypus.

Aehnlich scheinen sich auch die allerdings sehr unbeständigen Reactionsproducte der schwefligen Säure zu verhalten; sie dürften nicht echte Ammoniumsulfite, sondern eher Sulfonate vom Carbinoltypus darstellen.

Endlich muss man auch die von *Decker* entdeckten, eigentümlichen Alkoholate der Pseudobasen unbedingt auf den Carbinoltypus beziehen, entgegen *Decker*, der sie für echte Ammoniumalkoholate anspricht. Als solche müssten sie bei der weitgehenden Ähnlichkeit der echten Ammoniumbasen mit Kali und Natron die getreuesten Analoga des

Natriumäthylates sein. Ihre vollständige Indifferenz gegen Wasser, durch welches sie aus ihren Lösungen quantitativ ausgefällt werden, ist mit der Ammoniumnatur unvereinbar. Auch *Roser* schlägt übrigens bereits vor, die Alkoholate auf den Carbinoltypus zu beziehen.

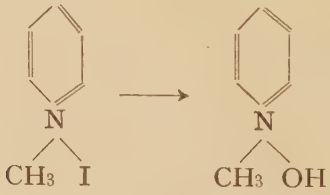
Experimenteller Teil.

I. Versuche in der Pyridinreihe.

Aus Pyridin und Jodmethyl wurde in bekannter Weise durch direkte Vereinigung der Komponenten das Pyridinjodmethylat dargestellt.

Eine Einwirkung von Kaliumhydroxyd ist auch in konzentrierten Lösungen nicht zu bemerken; auch nach langem Stehenlassen tritt keine Abscheidung ein.

Mit feuchtem Silberoxyd entsteht in Lösung die stark alkalisch reagierende, leicht zersetzliche, stark Kohlensäure anziehende, echte Ammoniumbase, das Methylpyridiniumhydrat



Um die Stärke und den Dissociationsgrad dieser Base zu bestimmen, wurde eine $^1/_{16}$ norm. Pyridinjodmethylatlösung mit frisch bereitetem, feuchten Silberoxyd entjodet, rasch filtriert und das Filtrat

bei 25^0 geleitet. Die Verdünnungen wurden mit Hilfe von kalibrierten Pipetten im Widerstandsgefäss selbst vorgenommen.

Leitfähigkeit von Methylpyridiniumhydrat.

v	32	64	128	256
μ	213,8	214,5	216,0	219,1

Bei noch grösseren Verdünnungen ging die Leitfähigkeit infolge des „Kohlensäurefehlers“ etwas zurück.

Um den störenden Einfluss des Kohlendioxydes zu verhindern, bezw. zu mindern, wurde versucht, die Base aus ihrem Sulfat mit Baryt frei zu machen und sie womöglich gleich mit dem Bariumsulfat zu leiten.

Zu diesem Zwecke wurde die im Anhang der Arbeit näher beschriebene Methode eingeschlagen.

Um aus den Jodmethylaten die Sulfate darzustellen, wurden die betreffenden normalen Jodmethylatlösungen mit etwas weniger, als der berechneten Menge reinen Silbersulfates versetzt, und dann vorsichtig, unter fortwährender Prüfung auf Jod, durch Zugabe geringer Mengen von Silbersulfat gerade von Jod befreit. Selbstverständlich wurde auch ein Überschuss von Silbersulfat vermieden, so dass die schliesslich verwendeten Sulfatlösungen der Prüfung zufolge stets silber- und jodfrei waren.

Leitfähigkeit von 1 Mol. Methylpyridiniumsulfat und 1 Mol. Baryt.

(Die Flüssigkeit war frei von Silber, Jod, Barium und Schwefelsäure).

v	32	256
μ	217,4	223,9

Nach allen Messungen wurde stets der Titer an Base mit Salzsäure bestimmt.

Die höheren Werte rühren vom Ausschluss der Kohlensäure her. In einer späteren Tabelle findet man die sämtlichen beobachteten Werte übersichtlich zusammengestellt.

Die Versuche, die Base in festem Zustande zu isolieren, verliefen wie diejenigen *Bernthsen*'s, *La Coste*'s u. A. insofern ergebnislos, als stets beim vorsichtigen Eindunsten der wässrigen Lösung der Base in kohlensäurefreier Atmosphäre wasserunlösliche, rot gefärbte, harzähnliche Substanzen hinterblieben.

2. Versuche in der Chinolinreihe.

Das Chinolinjodmethylat wurde in analoger Weise durch direkte Vereinigung von Chinolin und Jodmethyl dargestellt und gereinigt. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt 72^0; eine Jodbestimmung nach *Volhard* ergab scharf stimmende Zahlen.

Aus der wässerigen Lösung von Chinolinjodmethylat lässt sich mit feuchtem Silberoxyd, wenigstens in Lösung, die stark alkalisch reagierende, aber sehr zersetzliche, quaternäre Ammoniumbase, das

Methylchinoliniumhydrat

erhalten.

Bei dieser Operation wurde der zu erwartende Titer nie vollwertig gefunden; bei verschiedenen Versuchen ging vielmehr, je nach der Menge des Silberoxydes, der Titer verschieden stark zurück, so bei einem Versuch einmal um 15%; wahrscheinlich

wird bereits durch das Silberoxyd etwas unlösliches Chinolinmethyloxyd gebildet und vom Silberoxyd fixiert.

Bei 0^0 bleibt das Filtrat, das die Base enthält, klar; bei Zimmertemperatur, sehr rasch beim Erwärmen, trübt es sich und scheidet rötlich-weisse Flocken ab, welche sich bei der Prüfung (Schmelzpunkt, Verhalten zu Säuren etc.) als identisch erwiesen mit der später ausführlich behandelten Abscheidung durch Alkali.

In dem Masse, als sich der unlösliche Körper ausscheidet, wird die alkalische Reaktion der Flüssigkeit geringer. Bei vollständigem Eindunsten in einer durch Kali Kohlensäure frei gemachten Atmosphäre hinterbleiben, ähnlich wie bei den Versuchen in der Pyridinreihe, wasserunlösliche, rote, harzige Produkte. Auch als der Versuch in alkoholischer Lösung wiederholt wurde, durch Entjodung einer alkoholischen Lösung von Chinolinjodmethylat mit Silberoxyd, hinterliess das Filtrat denselben roten Rückstand.

Zur Leitfähigkeitsbestimmung wurde eine $^1/_{32}$ norm. Chinolinjodmethylatlösung mit geringem Überschuss von Silberoxyd jodfrei gemacht und, gemäss meinen Erfahrungen beim Bariumsulfat, ohne das Silberjodid und Silberoxyd abzufiltrieren[1]), gemessen.

---

[1]) Geringer Überschuss von Silberoxyd bedingt keinen merklichen Fehler, da nach meinen Versuchen Silberoxyd in kaltem Wasser kaum löslich ist. In heissem Wasser ist es allerdings spurenweise löslich, da eine solche Lösung schwach alkalisch reagiert und eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzt.

Der Titer der Flüssigkeit sofort nach der Messung war $^1/_{32}$ normal.

υ	μ
32	207,5

Wie in der Pyridinreihe wurde auch das Sulfat der Chinolinbase hergestellt und mit Baryt, ohne das Bariumsulfat abzufiltrieren, geleitet. Titer $^1/_{32}$ normal.

υ	μ
32	209,0

Versuche in der Isochinolinreihe.

Reines Isochinolinjodmethylat gibt in wässriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd eine Lösung der echten, sehr zersetzlichen Ammoniumbase.

Eine $^1/_{32}$ normale Isochinolinjodmethylatlösung wurde mit geringem Überschuss von Silberoxyd entjodet und mit Silberjodid und Silberoxyd zusammen geleitet. Die Leitfähigkeit ging hier besonders rasch zurück.

Sofort nach der Messung: Titer $^1/_{32}$ normal.

υ	μ
32	206,9

nach 2 Stunden: Titer $^1/_{69}$ normal.

υ	μ
69	149,6

nach 15 Stunden: Titer $^1/_{147}$ normal.

υ	μ
147	105,8.

In demselben Masse als die Leitfähigkeit zurückging, trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung

von rötlichen Flocken, die sich bei einer Prüfung als identisch mit der Abscheidung durch Kali erwiesen.

Die wässerige Lösung des Isochinolinjodmethylates gab mit Kaliumhydrat eine dunkler gefärbte und vor allem unbeständigere Abscheidung, als das Chinolinjodmethylat. Von dieser wird noch ausführlich die Rede sein. So lieferte uns das Isochinolin bei der Untersuchung der quaternären Basen keinerlei Vorteile vor dem Chinolin.

In der folgenden Tabelle sind die hauptsächlichsten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der echten Ammoniumbasen des Pyridins, Chinolins und Isochinolins zusammengestellt. Letztere beiden Werte sind nahezu gleich gross, da ja, wie bekannt, isomere Jonen gleich schnell wandern.

	v	μ	$\mu\infty$
Methylpyridiniumhydrat			
(vom AgJ abfiltr.) . .	32	213,8	
	256	219,1	240,3
(mit $BaSO_4$)	32	217,4	
	256	223,9	
Methylchinoliniumhydrat			
(mit $AgJ+Ag_2O$). . .	32	207,5	
(mit $BaSO_4$)	32	209,0	232,5
Methylisochinoliniumhydrat			
(mit $AgJ+Ag_2O$) . .	32	206,9	232,5

Die durchwegs höheren Werte, welche ich erhielt, wenn ich die Basen, ohne das Silberjodid und Silberoxyd bezw. Bariumsulfat abzufiltrieren, direkt gemessen habe, rühren sicher von dem vollkommeneren Ausschluss der Kohlensäure her. Die

Leitfähigkeiten des suspendierten Silberoxydes bezw. Bariumsulfates wurden immer in Abzug gebracht.

Aus den Zahlen ist klar ersichtlich, dass Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinmethyliumhydrat ebenso starke Basen und ebenso weitgehend dissociiert sind, als die Alkalihydroxyde. Sie zeigen auch demgemäss ungefähr dieselbe Entfernung vom Grenzwerte bei den einzelnen Verdünnungen und gestatten keine Berechnung der Affinitätskonstante.

Die Versuche mit den Chlorbenzylaten des Pyridins und Chinolins boten ebenfalls keinerlei Vorteile vor den bisher benützten Jodmethylaten.

Schon bei der Darstellung der Chlorbenzylate erhielt ich durch Verunreinigungen stark rot gefärbte Produkte, die sich zwar auf Kosten der guten Ausbeute durch längeres Behandeln der alkoholischen Lösung mit Tierkohle entfärben liessen. Allein bei der Behandlung der Lösungen mit Silberoxyd blieben dieselben auch bei 0^0 nur ganz kurze Zeit klar, trübten sich bald und verschmierten schliesslich. Auch mit Kaliumhydroxyd bekam ich nur unbeständige, rot gefärbte Flocken, die bald am Boden des Gefässes rotes Öl absetzten.

Schliesslich stellte ich dieselben Versuche beim Chinaldinjodmethylat an, das aber auch keine besonders vorteilhaften Eigenschaften zeigte. Es ergab sich aus alledem, dass von den Zersetzungsprodukten dieser dissociierten Ammoniumhydrate der aus Chinolinjodmethylat durch Kaliumhydroxyd abgeschiedene Körper am beständigsten und reinsten zu erhalten ist.

Umwandlung von Methylchinoliniumhydrat in Methylchinolinoxyd.

Während eine Pyridinjodmethylatlösung mit Kaliumhydroxyd versetzt, klar bleibt, entstehen in der Chinolinreihe wasserunlösliche Abscheidungen. Aus den oben angeführten Gründen wurde nur das Product aus Chinolinjodmethylatbezw.Methylchinoliniumhydrat ausführlicher studiert.

Versetzt man eine wässerige, nicht zu verdünnte Lösung von Chinolinjodmethylat mit Kaliumhydroxyd, so entsteht nach kurzer Zeit eine Trübung; nach mehreren Stunden sind reichlich weisse, bisweilen rötlich gefärbte Flocken ausgeschieden, deren Menge nach einigen Tagen immer noch zunimmt. Es ist dies das von *La Coste* zuerst beschriebene Methylchinolinoxyd von der Zusammensetzung: $(C_9H_7N.CH_3)_2O$.

Der Körper ist in Wasser ganz unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Bei dem Versuche, ihn zur Reinigung aus Aether oder Benzol umzukrystallisieren, erhielt ich, wie auch schon *La Coste* erwähnt, krystallinische Krusten, die sich beim Trocknen teilweise rot färbten und verharzten. Auch aus Alkohol bekam ich unreine Krystalle. Nach meinen Versuchen erhält man den Körper am leichtesten rein, wenn man auf Umkrystallisieren verzichtet, dafür aber ganz reine Ausgangsmaterialien benützt. Man gibt zu einer Lösung von reinem Chinolinjodmethylat reine Natriumhydroxydlösung, lässt im geschlossenen Gefässe mehrere Tage stehen, wäscht das ausgeschiedene Methylchinolinoxyd sehr gut mit Wasser

und trocknet es auf Thon im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Analysen des Methylchinolinoxyds:

I. 0,1505 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 0,4310 g CO_2 und 0,0907 g H_2O
entsprechend: 78,1 % C
6,7 % H.

II. 0,2149 g Subst. gaben 0,6213 g CO_2 u. 0,1295 g H_2O
entsprechend: 78,8 % C
6,7 % H.

Berechnet für: Methylchinolinoxyd $(C_9H_7NCH_3)_2O$
78,8 % C; 6,7 % H
„ „ α-Chinolon $C_9H_6NCH_3O$ (nach *Decker*)
75,5 % C; 5,6 % H
„ „ Methylchinolin $C_9H_6CH_3N$ (n. *Claus*)
83,9 % C; 6,2 % H.

Meine Analysenzahlen befinden sich in vollster Übereinstimmung mit denen von *La Coste* und beweisen, dass der Körper ein Oxyd und nicht, nach der Ansicht *Deckers*, ein durch Oxydation der Base entstandenes „Chinolon" ist.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit den Angaben *La Coste's* habe ich konstatiert, dass sich das Oxyd in Eisessig mit roter Farbe auflöst. Da auf den Zusatz von Wasser zu dieser Lösung keine Abscheidung eintritt, so ist damit die Anwesenheit eines Ammoniumacetates in der Lösung bewiesen.

Leitfähigkeitsversuche.

Ähnlich wie *H. Davidson* die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Diazoniumhydrat studiert hat,

sollte auch ich versuchen, ob vielleicht zwischen dem Chinolinmethyliumhydrat und Natriumhydroxyd eine Einwirkung, etwa eine Salzbildung, zu konstatieren sei. Vorher untersuchte ich die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Tetramethylammoniumhydroxyd, wobei, wie vorauszusehen war, nichts eintrat, als die bekannte, geringe Zurückdrängung der Leitfähigkeit.

Hierauf untersuchte ich ein Gemisch molekularer Mengen von Chinolinjodmethylat und Natriumhydroxyd bei 25^0 auf seine Leitfähigkeit. Ich konstatierte bei einem ersten Versuch, dass bei v_{64} auch nach Stunden keinerlei Einwirkung konstatiert werden konnte, und dass sich auch kein Chinolinmethyloxyd abgeschieden hatte. Bei der Verdünnung v_{16} ist dagegen eine Einwirkung zu konstatieren.

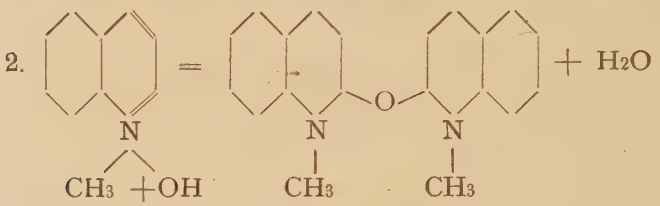
Leitfähigkeit von 1 Mol. $^1/_8$ norm. Chinolinjodmethylat + 1 Mol. Natriumhydroxyd bei 25^0 und v_{16}.

Zeit	μ
nach dem Mischen	299,4
„ 10 Min.	299,1
„ 30 „	293,1
„ 60 „	290,0
„ 120 „	283,5
„ 180 „	281,8
„ 19 Stunden	242,0

Titer nach 19 Stunden: $^1/_{24}$ normal.

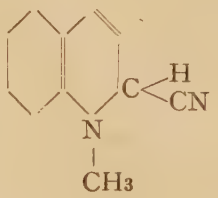
Die Flüssigkeit war innerhalb dieser Zeit möglichst bei Luftabschluss gehalten worden, so dass das starke Sinken der Leitfähigkeit nicht durch

Kohlensäure entstanden sein kann. In der Flüssigkeit hatte sich das Methylchinolinoxyd in beträchtlicher Menge abgeschieden. An der Hand der Zahlen kann man dessen Bildung durch das allmähliche Verschwinden von dissociierten Methylchinoliniumhydrat verfolgen, denn der Prozess ist so zu formulieren:



Das Oxyd gab in ätherischer Lösung mit Blausäure sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 100° eine braunrote, schwer zu reinigende Substanz vom Schmelzpunkt 86°.

Ob dieselbe etwa ein zum normalen Ammoniumcyanid isomeres Cyanid vom Alkoholtypus und nebensteheuder Zusammensetzung darstellt, ist lediglich eine Vermutung.



Chinolinjodmethylat und Kaliumcyanid gaben auch bei Anwesenheit von Blausäure ein zuerst gelbes, dann rötliches Öl von unangenehmen Eigenschaften.

Löst man das Methylchinolinoxyd in wässeriger verdünnter Salzsäure und verdunstet die Lösung, so erhält man, wie bereits bekannt, das normale, gelbe, in langen Spiessen krystallisierende Chinolin-

chlormethylat, also das richtige Ammoniumsalz zurück. Ein anderes Produkt erhält man dagegen, wenn man unter Ausschluss von Wasser in eine absolut aetherische oder benzolische Lösung des Oxydes trockne Salzsäure einleitet. Es fällt ein hellrötlich aussehender Körper aus, der sich bei Ueberschuss von Salzsäure in ein rotes Oel verwandelt. Bei einem zweiten Versuch wurde sehr wenig Chlorwasserstoff eingeleitet, die ziemlich weiss aussehenden, krystallinischen Abscheidungen isoliert und aus alkoholischer Lösung durch Aether wieder gefällt.

Chlorbestimmungen:

I. 0,2258 g Substanz verbrauchten 13,9 ccm
$^1/_{10}$ norm. Silberlösung, entsprechend 21,8 % Cl.

II. 0,1208 g Substanz verbrauchten 7,5 ccm
$^1/_{10}$ norm. Silberlösung, entsprechend 22,0 % Cl.
Berechnet für: $C_9H_7N.CH_3Cl$ 19,7 % Cl.

Aus den zu hohen Chlorzahlen erhellt, dass hier noch andere Produkte, als das normale Chinolinmethyliumchlorid vom Ammoniumtypus entstanden waren. Es ist dies als ein Beweis gegen die Auffassung des *La Coste*'schen Körpers als „Ammoniumoxyd" anzuführen, da ein solches direkt das normale Ammoniumchlorid geben sollte.

Mit Wasser gehen diese Produkte in die normalen Salze über.

In der Erwartung, besser krystallisierte und reinere Präparate zu bekommen, begann ich, Versuche mit den Pikraten anzustellen.

Beim Versetzen wässeriger Lösungen von Chinolinjodmethylat mit Pikrinsäure entsteht als gelber, krystallinischer Niederschlag vom Schmelzp. 164° das normale, schon von *La Coste* dargestellte Pikrat vom Ammoniumtypus.

Vermischt man unter Ausschluss von Wasser benzolische Lösungen von Chinolinmethyloxyd und Pikrinsäure, so erhält man einen gelben Niederschlag, der bei grösseren Mengen von Pikrinsäure, ähnlich wie bei den Chloriden schon beobachtet wurde, durch einen rotgefärbten, jedenfalls durch Polymerisation entstandenen, Körper verunreinigt wird.

Besser sahen die Abscheidungen aus absolut ätherischen Lösungen aus; sie waren heller gefärbt und weniger vermischt mit dem roten Körper, namentlich wenn Überschuss von Pikrinsäure angewendet wurde.

Die gelben Abscheidungen färbten sich beim Erhitzen auf 100° dunkler und schmolzen bei 154 — 156°, ergaben aber beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Wasser stets das Pikrat vom Schmelzp. 164°.

Die Analysen wurden bei der Schwerverbrennlichkeit der Substanz im Sauerstoffstrom im Schiffchen vorgenommen; auch so blieben aber stets kleine Mengen unverbrannt und wurden, nachdem durch einen besonderen Versuch (Glühen in einem vorher gewogenen Platintiegel) bewiesen wurde, dass sie fast quantitativ aus Kohle bestanden, mit

dem Schiffchen zurückgewogen und auf Kohlendioxyd umgerechnet.

Im folgenden gebe ich die Resultate von 7 Analysen, deren jede sich auf ein gesondert hergestelltes Präparat bezog:

Berechnet für:		C	H	N
$C_9H_7N.CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$		51,6	3,2	15,0
$(C_9H_7N.CH_3)_2.OC_6H_2(NO_2)_3$		58,8	3,7	13,2
Gefunden: Präparat	I	56,6	4,0	—
„	II	56,0	4,1	—
„	III	54,1	3,2	—
„	IV	53,7	3,0	—
„	V	54,2	3,1	—
„	VI	51,8	3,4	—
„	VII	52,0	3,3	—
„	VII	—	—	14,5

Präparate I bis V wurden mit verschiedenen Mengen, jedoch stets mit unterschüssiger Pikrinsäure dargestellt. Präparate VI und VII wurden erhalten, indem berechnete Mengen plötzlich bei -10^0 unter lebhaftem Turbinieren gemischt wurden.

Aus diesen schwankenden Zahlen geht mindestens soviel hervor, dass das Methylchinolinoxyd nicht glatt das normale Prikrat ergibt; das Schwanken der Analysenzahlen deutet darauf hin, dass dem normalen Pikrat noch andere Produkte beigemengt sind.

3. Versuche in der Acridinreihe.

A. Versuche in der Phenylacridinreihe.

Decker erhielt aus Phenylacridinjodmethylat und Kaliumhydroxyd einen in Wasser nicht, in organischen Flüssigkeiten leicht löslichen, neutralen Körper, den er, da seine Analysen auf die Formel $C_{19}H_{13}N.CH_3OH$ sehr gut stimmen, für die quaternäre Ammoniumbase anspricht.

Dass eine quaternäre Ammoniumbase wasserunlöslich und ätherlöslich sein und ausserdem neutral reagieren soll, erregte unser Bedenken; dass dieser Körper thatsächlich die isomere Pseudobase, das Methylphenylacridol ist, wird durch folgende Versuche bewiesen:

Phenylacridin wurde nach *Bernthsen* durch Kondensation von Diphenylamin und Benzoesäure mittelst Zinkchlorid dargestellt und in das Jodmethylat verwandelt. Das Phenylacridinjodmethylat löst sich ziemlich schwer in Wasser; unter gelindem Erwärmen lässt sich eine $^1/_{512}$ norm. Lösung herstellen.

Diese Lösung gibt mit $^1/_{512}$ norm. Natriumhydroxyd im ersten Augenblick keinen Niederschlag; nach einiger Zeit, rasch beim Erwärmen, scheiden sich aber die grauen Flocken ab, welche *Decker* für die freie Base hält. Diese allmähliche Abscheidung sollte nun mit Hilfe der Leitfähigkeit verfolgt werden.

Leitfähigkeit von 1 Mol. $^1/_{512}$ norm. Phenylacridinmethyliumjodid und 1 Mol. $^1/_{512}$ norm. Natriumhydroxyd bei 25^0 und v_{1024}.

Zeit	μ
sofort nach dem Mischen	258,6
„ 1 Min.	245,3
„ 2 „	239,4
„ 5 „	221,6
„ 30 „	171,9
„ 1 Stunde	162,6
„ 5 „	121,1
„ 6 „	119,4
	konstant.

Bei diesem und allen folgenden Versuchen wurden die beiden Flüssigkeiten auf die Versuchstemperatur vorgewärmt bezw. abgekühlt, dann mit einer genau kalibrierten Pipette 10 ccm der Salzlösung in das Widerstandsgefäss gebracht, die Pipette rasch gereinigt und getrocknet. Hierauf wurden mit derselben Pipette 10 ccm der Natronlauge zufliessen lassen und sehr rasch durch Bewegen der Elektroden mit der Salzlösung gemischt. Da das Induktorium schon vorher in Gang gesetzt war, konnte stets nach einigen Sekunden die erste Ablesung gemacht werden, was besonders wichtig ist, da gerade anfangs die Leitfähigkeit sehr stark zurückgeht.

Der beobachtete niedrigste Wert der Leitfähigkeit bei dem vorhergehenden Versuch betrug 119,4 Einheiten. Nun ist die Leitfähigkeit von Natriumjodid bei $v_{1024} = 118{,}2$ [berechnet aus 49,2 (a·Na) + 72 (a'J) = 121,2 weniger 3 Einheiten[1]) = 118,2].

Der obige Minimalwerth ist nur um 1,2 Einheiten grösser, kommt also zweifelsohne dem Natriumjodid zu: der Rückgang der Leitfähigkeit ist bedingt durch das zeitlich zu verfolgende Verschwinden der Jonen einer völlig dissociierten Ammoniumbase. In dem Masse, als die Leitfähigkeit abnimmt, scheidet sich auch der erwähnte, indifferente Körper aus. Ebenso reagiert die Flüssigkeit anfangs stark alkalisch, schliesslich vollständig neutral.

Subtrahiert man vom höchstbeobachteten Werte 258.6 die Leitfähigkeit von NaJ bei v_{1024} = 118,2, so erhält man eine der Base zukommende Leitfähigkeit von 140,4 Einheiten (siehe später).

Als ich hierauf beobachtete, dass äquivalente Mengen von Jodmethylat und Natronlauge bei 0^0 längere Zeit als bei 25^0 klar bleiben, so wurden die folgenden Versuche bei 0^0 vorgenommen. Ausserdem wurde, um stärkere Konzentrationsverhältnisse anwenden zu können, aus dem Jodmethylat mittelst Silberchlorides das leichter lösliche Chlormethylat dargestellt. Die Messungen bei 0^0 wurden nach den Angaben von *H. Davidson* in seiner Dissertation ausgeführt.

Leitfähigkeit von 1 Mol. $^1/_{128}$ Phenylacridinmethyliumchlorid und 1 Mol. $^1/_{128}$ Natriumhydroxyd bei 0^0 und v_{256}

[1]) Entfernung vom Grenzwerte bei v_{1024}.

Zeit	μ
sofort nach dem Mischen	178,1
„ 1 Min.	160,4
„ 2 „	150,0
„ 5 „	133,8
„ 10 „	120,9
„ 30 „	101,8
„ 1 Stunde	76,8
„ 2 „	74,3
„ 5 „	72,5
„ 18 „	61,6
	⋮
	konstant

Reaktion der Flüssigkeit anfangs sehr stark alkalisch, zuletzt neutral.

Aus den Messungen ist ersichtlich, dass die Leitfähigkeit von 178,1 bis zu 61.6 abnimmt. Letzterer Wert kommt dem Natriumchlorid zu, in nahezu vollständiger Übereinstimmung mit den Messungen von *Wood*: NaCl bei 0^0 und $\upsilon_{256} = 61,1$. Die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Werte $(178,1 - 61,6) = 116,5$ ist also die Leitfähigkeit des Methylphenylacridiniumhydrats.

Um jedoch den Versuch ganz einwandfrei zu gestalten und vor allem exakt zu beweisen, dass die beobachtete Leitfähigkeit auch thatsächlich von der echten Base herrührt, dass sie geringer wird in dem Masse, als sich der unlösliche Körper abscheidet und schliesslich ganz verschwindet, sobald sich die Ammoniumbase vollständig in den unlöslichen Körper umgewandelt hat, wurde ein Gemisch von äquivalenten Mengen Methylphenylacridiniumsulfat

und Baryt auf seine Leitfähigkeit untersucht. Ersteres wurde in schon beschriebener Weise mittels Silbersulfat dargestellt.

Leitfähigkeit von 1 Mol. $^1/_{128}$ Methylphenylacridiniumsulfat und 1 Mol. $^1/_{128}$ Bariumhydroxyd bei o^0 und v_{256}

Zeit	μ
nach dem Mischen	119,2
„ 1 Min.	99,8
„ 5 „	70,9
„ 10 „	59,1
„ 30 „	40,9
„ 45 „	25,4
„ 1 Stunde	15,8
„ 2 „	13,1
„ 5 „	10,4
„ 15 „	1,7
	konstant.

Reaktion der Flüssigkeit anfangs sehr stark alkalisch, schliesslich neutral.

Während also bei der Mischung von Chlorid und Natriumhydroxyd ein höchster der Base zukommender Wert der Leitfähigkeit von 116,5 beobachtet wurde, ergab das Gemisch von Sulfat + Bariumhydroxyd einen solchen von 119,2, der bis zu 1,7 Einheiten abnahm. Diese 1,7 Einheiten dürften fast vollständig für das Bariumsulfat[1]) in Abrechnung gebracht werden; nach diesem Versuch beträgt also die der Base zukommende Leitfähigkeit 117,5,

[1]) s. Tabelle der Löslichkeit S. 65.

nach dem vorhin angeführten 116,5, im Mittel also 117. Diese gut übereinstimmenden Zahlen beweisen wohl sicher, dass in Lösung zunächst die quaternäre, völlig dissociierte Ammoniumbase vorhanden ist und dass der ausgeschiedene, unlösliche Körper ein Isomeres dieser Base vorstellt.

Um zu erfahren, um wieviel der Wert 117 zu klein und wie weitgehend die Base dissociiert ist, wurde die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations Methylphenylacridinium bei 0^0 und 25^0 bestimmt.

Zu diesem Zwecke berechnete ich analog der für 25^0 giltigen Tabelle der Entfernungen vom Grenzwert eine solche für 0^0.

Tabelle für die Konstante $d_{\bar{v}}$ bei 0^0.

v	32	64	128	256	512	1024
d	7,5	5,8	4,4	3,2.	2,3	1,4

d_v ist, wie bekannt, die Differenz $\mu\infty - \mu_v$ und stellt ein Mittel aus den Messungen von *Wood* und *Davidson* dar.

Die Leitfähigkeit von $^1/_{128}$ norm. Methylphenylacridiniumchlorid bei 0^0 beträgt 45,6, woraus sich durch Addition von 4,4 berechnet $\mu\infty\, C_{19}H_{13}N.CH_3Cl = 50{,}0$. Wird hievon der Wert a'Cl bei $0^0 = 38{,}8$ subtrahiert, so ergiebt sich die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations Methylphenylacridinium bei 0^0 zu 11,2. In ganz analoger Weise wurde für 25^0 der Wert 25,8 gefunden.

Aus den Werten $a'C_{19}H_{13}N.CH_3$ erhielt man unter Benützung der von *Kohlrausch* und *Davidson* be-

stimmten Wanderungsgeschwindigkeit für Hydroxyl bei $0^0 = 116$, bei $25^0 = 196$ folgende Zahlen:

$\mu\infty\ C_{19}H_{13}N.CH_3OH$ bei $0^0 = 116 + 11.2 = 127.2$

„ „ „ $25^0 = 196 + 25{,}8 = 221.8$.

Vergleicht man damit die höchstbeobachten Werte der Leitfähigkeit

μ_{256} bei $0^0 = 117{,}0$;

μ_{1024} bei $25^0 = 140{,}4$;

so erhellt daraus, dass die Umlagerung der Base in ihr Isomeres bei 25^0 sehr viel rascher vor sich geht, als bei 0^0; während bei 25^0 schon bei der ersten Messung ein Minus von ca. 80 Einheiten beobachtet wird, ist bei 0^0 der Anfangswerth für υ_{256} nur um 10 Einheiten kleiner als der berechnete Werth für $\mu\infty$.

Hieraus ergiebt sich unzweideutig, dass die echte quaternäre Base, das Methylphenylacridiniumhydrat, ebenso weitgehend dissociiert ist, wie Kaliumhydrat.

Hiermit ist also ferner bewiesen, dass der in Wasser unlösliche Körper, den *Decker* für die quaternäre Base anspricht, nicht die wirkliche Base sein kann, da diese ja im Zustande völliger Dissociation zuerst in der Lösung vorhanden ist; erstere ist also ein Isomeres, d. i. die Pseudobase, das Methylphenylacridol. In Wasser ist letzterwähnter Körper vollständig unlöslich; schon *Decker* erwähnt, dass er sich unzersetzt mit Wasser kochen lasse. Ich habe die völlige Unlöslichkeit und Indifferenz dadurch bestimmt, dass ich eine Probe in einer Platinschale mit Leitfähigkeitswasser kochte, abfil-

trierte und die Flüssigkeit nach dem Erkalten leitete. Sie besass die spezifische Leitfähigkeit $2{,}1 \times 10^{-6}$ d. i. die des Wassers.

B. Versuche in der Acridinreihe.

Um zu konstatieren, ob in der Acridinreihe, ähnliche Verhältnisse vorliegen, wurde das aus Acridin und Jodmethyl dargestellte Acridinjodmethylat mit Natriumhydroxyd vermischt und geleitet.

Leitfähigkeit von 1 Mol. $^1/_{128}$ norm. Acridinjodmethylat und 1 Mol. $^1/_{128}$ norm. Natriumhydroxyd bei 0^0 und v_{256}.

Zeit	μ
nach dem Mischen	85,0
„ 15 Sekunden	78,3
„ 2 Minuten	69,6
„ 3 „	67,5
„ 5 „	66,2
„ 10 „	63,6
„ 20 „	62,3
	konstant

Die Reaktion der Flüssigkeit ist alsdann neutral und die Abscheidung der Pseudobase vollzogen.

Die Endleitfähigkeit von 62,3 Einheiten kommt wieder dem Jodnatrium zu, wie sich aus folgendem ergiebt:

Da a'Cl bei $25^0 = 70{,}2$, und a'Cl $0^0 = 38{,}8$, so wird auch, da (a'J $25^0 = 72{,}0$) a'J bei 0^0 = ca. 39 sein). Daraus lässt sich berechnen $\mu\infty$ NaJ = 39 + 26,2

$= 65{,}2$ und daraus durch Subtraction von 3 Einheiten μ_{256} NaJ $o^0 = 62{,}2$.

Der obige Versuch ergiebt als Anfangswerth für die Leitfähigkeit der Base den ziemlich kleinen Werth von 23 Einheiten. Die Ammonbase des Acridins isomerisiert sich also viel rascher als die des Phenylacridins.

Das unlösliche Produkt kann nicht γ-Acridon sein, sondern stellt das Acridol dar.

C. Versuche in der Methylacridinreihe.

Leitfähigkeit von 1 Mol. $^1/_{256}$ Methylacridinjodmethylat und 1 Mol. Natriumhydroxyd bei o^0 und ν_{512}

Zeit			μ
nach dem		Mischen	114,9
„	1	Minute	92,1
„	3	„	80,0
„	5	„	77,5
„	10	„	73,2
„	20	„	70,3
„	45	„	68,0
„	2	Stunden	64,5
„	3	„	63,2

Reaktion der Flüssigkeit neutral.

Der niedrigste und konstante Endwert rührt von der Leitfähigkeit des Jodnatriums her. Auch hier wurde als höchster, der Base zukommender Anfangswert nur die niedrige Zahl von $114{,}9 - 63{,}2 = 51{,}7$ Einheiten beobachtet. Es hatte sich natürlich auch

hier wieder die indifferente Pseudobase abgeschieden. Die Umwandlung geht zwar hier langsamer als beim Acridin, aber doch noch erheblich schneller als beim Phenylacridin vor sich, wie sich aus folgender Nebeneinanderstellung ergibt:

		Maximalwert:	vollst. Umwandlung nach:
Base aus Acridin	$\mu_{256}=$	22,7	20 Minuten
„ „ Methylacridin	$\mu_{512}=$	51,7	3 Stunden
„ „ Phenylacridin	$\mu_{256}=$	117	15 „

Die wässerigen Lösungen von Acridin- und Phenylacridinjodmethylat geben in konzentriertem Zustand sofort, in grösseren Verdünnungen nach einiger Zeit mit Natriumcarbonatlösung Niederschläge, welche der Prüfung zufolge (Schmelzpunkt und Verhalten gegen Säuren) aus den betreffenden Acridolen bestehen.

Das Verhalten der Jodmethylate zu Ammoniumhydroxyd bedarf der Berichtigung einer irrtümlichen Aufzeichnung in der Literatur. Danach sollen aus Acridin- und Phenylacridinjodmethylat die freien Hydrate nicht nur durch Silberoxyd und Alkali, sondern auch durch Ammoniak abgeschieden werden.

Thatsächlich entstehen aber durch Ammoniak sicher andere Körper, die nur oberflächlich den Carbinolen ähneln.

Die alkalische Abscheidung aus Acridinjodmethylat hat den S. P. 160° und bleibt beim Schmelzen gelb; die ammoniakalische Abscheidung schmilzt bei 117° und färbt sich dabei unter Zersetzung dunkelrot.

Ebenso zeigt die alkalische Abscheidung aus Phenylacridinjodmethylat den Schmelzpunkt 140°, während der durch Ammoniak erhaltene Körper bei 105° schmilzt.

Die Niederschläge durch Ammoniak sind auch in Wasser in geringem Masse mit prächtig blaugrüner Fluoreszenz löslich und machen beim Erhitzen mit starker Natronlauge geringe Menge Ammoniak frei.

Versuche mit Methylphenylacridol.

Die Eigenschaften der Pseudobasen wurden an dem am reinsten darstellbaren Methylphenylacridol, also an der indifferenten Substanz aus Phenylacridinchlormethylat und Kali studiert.

Gegen Salzsäure ist das Acridol sehr empfindlich. Schon durch Salzsäuredämpfe färbt es sich sofort oberflächlich gelb unter Bildung des Chlormethylates. Dementsprechend entsteht mit wässeriger Salzsäure sofort das Methylphenylacridiniumchlorid; aber auch bei Ausschluss von Wasser, in benzolischer oder absolut ätherischer Lösung bekommt man mit wasserfreier Salzsäure stets dasselbe Salz.

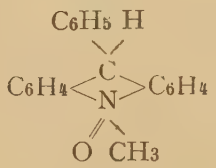
Auch durch Acetylchlorid und die Chloride des Phosphors entsteht stets das Chlormethylat. Hier bildet sich wohl, der Reaktion des Hydroxyls gemäss, zuerst Salzsäure, welche dann sofort sofort das Chlormethylat erzeugt. Ebenso bildet sich mit Essiganhydrid sofort das Ammoniumacetat,

denn die Pseudobase löst sich in Essiganhydrid mit gelber Lösung auf, aus welcher Lösung durch Wasser nichts ausgefällt wird.

Leitet man in die benzolische Lösung des Acridols trockenes Schwefeldioxyd ein, so erhält man kleine, dunkelgrüne Krystalle, welche bei 186° schmelzen und sich bei 190° lebhaft zersetzen. In heissem Wasser ist der Körper schwer löslich, leicht löslich in Alkohol; in Benzol und Äther ist er vollständig unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert neutral und bildet mit verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd wieder das Phenylacridinmethyliumchlorid.

Das Product wurde nicht genauer untersucht.

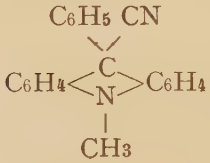
Falls man annehmen wollte, dass bei Bildung der Pseudobase aus der echten Ammoniumbase nicht das Hydroxyl als solches, sondern lediglich das Wasserstoffatom gewandert sei, dass die Pseudobase also folgende Konstitution:



besässe, so müsste sie, als zur Gruppe der Aminoxyde gehörig, leicht zu reducieren sein. Behandelt man aber die Pseudobase in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, so wird sie nachweisbar nicht im geringsten verändert. Sie ist ferner ebenso gegen andere Reduktionsmittel, wie auch gegen Oxydationsmittel vollkommen beständig.

Sehr interessant war das Verhalten von Blausäure zu Methylphenylacridiniumhydrat.

Methyl-Phenylacridincyanid.



Versetzt man eine wässerige Lösung von Phenylacridinjodmethylat mit einer konc. Lösung von reinem Kaliumcyanid und überschüssiger Blausäure (um den störenden Einfluss des hydrolytisch erzeugten Alkalis zu hindern) so bleibt die Flüssigkeit kurze Zeit klar, trübt sich aber bei 0^0 langsam, bei höherer Temperatur rascher und scheidet hiebei zuerst graue Flocken ab, die die grösste Ähnlichkeit mit der Pseudobase besitzen. Diese Flocken verwandeln sich beim Stehen allmählich in einen weissen, krystallinischen Körper vom Schm. P. 176^0, der in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol, Äther, Benzol löslich ist.

Nach meinen früher gemachten Erfahrungen krystallisierte ich den Körper nicht um, sondern stellte ihn aus reinen Ausgangsmaterialien her, wusch ihn sehr gut aus und trocknete ihn auf Thon im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

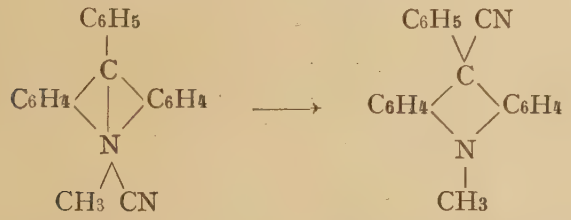
Die Analyse führt zur Formel des Cyanides $C_{19}H_{13}NCH_3CN$.

0,1558 g Substanz gaben im Schiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt 0,4884 g CO_2 und 0,0759 g H_2O.

entsprechend: 85,49% C; 5,41% H

berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$: 85,13% C; 5,40% H.

Dieses unlösliche, organische Cyanid entsteht jedoch, ähnlich dem analog konstituierten Acridol, stets durch Isomerisation aus dem primär gebildeten echten, dissociierten Acridiniumcyanid vom Ammoniumtypus. Es vollzieht sich also, wie sogleich gezeigt werden wird, die Umlagerung:



Versetzt man eine Chlormethylatlösung des Phenylacridins mit einer molekularen Menge einer Lösung reinen Natriumcyanides (dargestellt aus reiner Natronlauge und reiner Blausäure), so bildet sich, durch Leitfähigkeit nachweisbar, zuerst das dissociierte, echte Ammoniumcyanid.

Leitfähigkeit von 1 Mol. $^1/_{128}$ norm. Phenylacridinjodmethylat und 1 Mol. $^1/_{128}$ norm. Natriumcyanid bei 25° und v_{256}.

Zeit	μ
nach dem Mischen	207,6
„ 10 Minuten	180,4
„ 20 „	169,4
„ 1 Stunde	154,5
„ 16 „	122,0

Bringt man die Leitfähigkeit von Chlornatrium bei $v_{256} = 114{,}3$ in Abzug, so bleibt für das leitende Ammoniumcyanid im Anfang der Beobachtung eine Leitfähigkeit von 93,3 Einheiten. Dies ist fast genau der berechnete Wert, denn es ergibt sich für Methylphenylacridiniumcyanid

$a \cdot C_{19}H_{13}N.CH_3$	$= 21{,}8$	bei 25^0
$a'CN$	$= 73{,}5$	bei 25^0
$\mu\infty\, C_{19}H_{13}N.CH_3CN$	$= 95{,}3$ Einh.	bei 25^0.

Zieht man hievon die Entfernung vom Grenzwerte bei v_{256} zu ca 4 Einheiten ab, so erhellt aus der nahezu völligen Uebereinstimmung, dass hier thatsächlich das leitende Ammoniumcyanid anfangs vorhanden ist.

Substrahiert man von dem konstant gebliebenen Endwerte 122 die Leitfähigkeit des Chlornatriums 114,3, so bleiben noch 7,7 Einheiten übrig; wodurch diese Differenz veranlasst ist, konnte ich nicht ermitteln, denn die Flüssigkeit reagierte neutral und enthielt keine Cyanjonen.

Das indifferente Cyanid besitzt zweifellos, wie im allgemeinen Teil näher ausgeführt, eine der Pseudobase, dem Carbinol, entsprechende Constitution. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, denn eine Auskochung mit Leitfähigkeitswasser besass die spezifische Leitfähigkeit $s = 6 \times 10^{-6}$, also eine nur dreimal so grosse, als reinstes Wasser.

Durch Säuren wird es ebenfalls nicht angegriffen.

Dieses Cyanid entsteht nur aus dem echten Acridiniumsalz mit Cyannatrium, oder, was dasselbe ist, aus der echten Ammonbase und Blausäure;

dagegen reagiert die Pseudobase selbst nicht mit Blausäure. Die benzolische Lösung des Carbinols blieb nach halbstündigem Einleiten von wasserfreier Blausäure intakt und gab wieder Phenylmethylacridol vom Schm. P. 140° zurück. Ebensowenig war eine Einwirkung von wässeriger Blausäure auf das feste Acridol zu konstatieren.

Die Indifferenz der Pseudobase gegen Blausäure habe ich auch noch derart bewiesen, dass ich ganz reine, frisch bereitete Blausäure (μ_{10}= 0,3) mit Methylphenylacridol im Widerstandsgefässe turbinierte. Zur besseren Mischung wurden, da das Acridol durch Wasser nicht benetzbar ist, einige Tropfen Alkohol zugefügt. Es blieb die sehr geringe Leitfähigkeit der Blausäure vollständig erhalten, wodurch bewiesen wurde, dass sich keine Spur des gut leitenden echten Ammoniumcyanides gebildet hatte.

Schliesslich wurde noch das Verhalten des Methylphenylacridiniumchlorids zu Kaliumsulfit studiert.

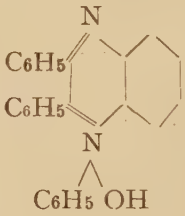
Eine wässerige Lösung von Phenylacridinchlormethylat gibt mit einer Lösung von Kaliumsulfit sofort einen gelblich weissen, öligen Niederschlag, der in mehr Wasser löslich ist. Aus demselben scheiden sich allmählich geringe Mengen von schwarzen bzw. dunkelgrünen Krystallen aus, die sich nicht analysenrein erhalten liessen. Mit verdünnten Säuren entwickeln sie Schwefeldioxyd; nach dem Glühen hinterlassen sie einen Rückstand von Kaliumsalzen.

In der Chinolinreihe existieren derartige Abscheidungen nicht; Chinolinjodmethylat gibt mit Kaliumsulfit nur eine intensiv rote Färbung.

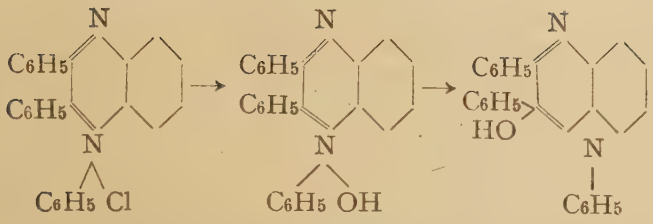
Untersuchung von Azoniumbasen.

Sogen. Phenazoniumbase aus Benzil und Phenylphenylendiamin.

Dieses von *Kehrmann* und *Messinger* erhaltene Kondensationsprodukt ist von *Kehrmann* für die echte Azoniumbase, welche den Saffraninen zu Grunde liegt, gehalten worden, von der Formel:



Da diese gut krystallisierte Substanz aber in Wasser nicht löslich ist, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, so lag, gemäss den Befunden in der Acridinreihe, die Vermutung nahe, es handle sich auch hier um eine isomere Pseudobase, die aus dem echten Ammonhydrat durch Umlagerung d. i. Wanderung des Hydroxyls entstanden sein dürfte. Hierbei wird das Hydroxyl, da in der Parastellung ein Stickstoffatom steht, nicht an diesem, sondern an dem in Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatom fixiert worden sein.



Zur Prüfung dieser Frage wurde zuerst das der echten Base entsprechende Ammoniumchlorid dargestellt.

Aus einer Lösung des gelben indifferenten Körpers in alkoholischer Salzsäure fällt Aether das Chlorid auch bei Kühlung, stets ölig.

Dagegen löst sich das Kondensationsprodukt in wässeriger Salzsäure bei gelindem Erwärmen und scheidet das Chlorphenylat beim Abkühlen in Gestalt gelber Krystalle aus.

Hiebei beobachtete ich zweimal, als ich Überschuss von Salzsäure anwandte und stark erhitzte, dass die bei Abkühlung entstandenen, aus heissem Wasser umkrystallisierten Krystalle in wässeriger Lösung auf Lakmus sauer reagierten. Hier hatte jedenfalls die überschüssige Salzsäure in der Wärme das Kondensationsprodukt partiell in seine Komponenten, Benzil und o-Phenylphenylendiamin gespalten und letzteres in sein sauer reagierendes Chlorhydrat verwandelt.

Reines auf Lakmus neutral reagierendes Chlorid wird dann erhalten, wenn mit etwas weniger Salzsäure, als zur Lösung nötig ist, schwach erwärmt und vom Ungelösten abfiltriert wird, wobei es beim Erkalten auskrystallisiert.

Die wässerige Lösung des Chlorids zeigt stets eine schwache Opaleszenz. Es löst sich so schwer, dass man nur eine $^1/_{512}$ norm. Lösung herstellen kann. Zwei Chlorbestimmungen ergaben die Reinheit des Salzes.

I. 0,1004 g Substanz verbrauchten 2,45 ccm $^1/_{10}$ norm. Silberlösung = 0,00873 g Cl entspr. 8,7% Cl.

II. 0,0908 g Substanz verbrauchten 2,25 ccm $^1/_{10}$ norm. Silberlösung = 0,00798 g Cl entspr. 8,8% Cl, berechnet für $C_{26}H_{19}N_2Cl$. 9,0%.

Die Reinheit des Salzes und damit die Abwesenheit von freier Salzsäure ergab sich auch aus der Leitfähigkeit μ_{512} bei $25^0 = 95,6$.

Verhalten zu Alkalien.

Aus den Lösungen der Salze (es wurde auch das Sulfat dargestellt) wird durch Kaliumhydroxyd sofort der gelbe Körper, den *Kehrmann* für die echte Base hält, abgeschieden. Auch Ammoniak erzeugt eine gelbe Fällung.

Leitfähigkeit von 1 Mol. $^1/_{512}$ Phenazoniumchlorphenylat und 1 Mol. $^1/_{512}$ Natriumhydroxyd.

v	t	μ
1024	25^0	117,2
1024	0^0	63,0.

Die Leitfähigkeit war nicht nur bei 25^0, sondern auch bei 0^0 sofort nach dem Mischen konstant geblieben; die Werte 117,2 bei 25^0 und 63 bei 0^0 sind die des Chlornatriums, welche für v_{1024} bei 25^0 116,4, bei 0^0 63,7 betragen.

Die Flüssigkeit reagierte in beiden Fällen neutral.

Wie ersichtlich, vollzieht sich also hier die Umsetzung plötzlich und es lässt sich eine Umwandlung der sicher zuerst entstandenen echten Base in ihr indifferentes Isomeres mit der elektrischen Methode nicht mehr verfolgen. Der genügende Beweis für die Umlagerung liegt aber in dem Vorhandensein eines sogenannten abnormen Neutralisationsphänomens, d. i. darin, dass das neutrale Chlorid durch Natron wieder ein neutrales System (Chlornatrium und neutrale Pseudobase) erzeugt. S. Allgem. Teil S. 17.)

Analoge Versuche mit Phenylisonaphtophenazoniumchlorid mussten aufgegeben werden, da sich aus dem Kondensationsprodukt aus β-Naphtochinon und o-Amidodiphenylamin das reine salzsaure Salz, wie schon *Kehrmann* angibt, nicht erhalten lässt. Doch liegt nach den Eigenschaften des Kondensationsproduktes unzweifelhaft auch hier nicht die echte Ammonbase, sondern eine Pseudo-Carbinolbase vor.

Versuche mit Cotarnin.

Wie schon im allgemeinen Teil erwähnt, hat *Roser* nachgewiesen, dass die Salze des Cotarnins auf dem Ammoniumtypus bezogen werden müssen; dagegen soll sich die aus den Salzen durch Kaliumhydroxyd primär entstehende echte Ammonbase sofort unter intramolekularer Umlagerung und Sprengung der Doppelbindung in das eine Aldehydgruppe enthaltende Cotarnin verwandeln. (S. allgem, Teil S. 11.)

Diese Verhältnisse wurden genau wie bei den vorher behandelten Basen untersucht.

Das Cotarnin erhält man als weissen Niederschlag, wenn man konzentrierte Lösungen von Cotarninchlorhydrat mit Kaliumhydroxyd versetzt. Es gibt die typischen Aldehydreaktionen.

Leitet man ein molekulares Gemenge von $^1/_{32}$ norm. Cotarninchlorhydrat und $^1/_{32}$ norm. Natriumhydroxyd, so erhält man bei 25^0 (ebenso bei 0^0, wie spätere Versuche ergaben) und ν_{64} eine sofort konstant bleibende Leitfähigkeit von 214,2.

Bringt man hievon $\mu_{64}NaCl = 110$ in Abzug, so bleibt für die Cotarninbase die sehr beträchtliche Leitfähigkeit von 104,2 Einheiten übrig.

Die Reaktion der Flüssigkeit ist stark alkalisch; die Lösung trübt sich bei 25^0 auch nach mehrstündigem Stehen nicht, wohl aber beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Dabei vermindert sich dann auch ihre Leitfähigkeit

vor dem Erwärmen $\mu = 214{,}2$; für die Base 104,2
nach „ „ $\mu = 194{,}7$; „ „ „ 84,7.

Macht man eine Cotarninchlorhydratlösung mittels Silberoxyd vollständig chlorfrei, so erhält man auch hier bei 25^0, wie bei 0^0, eine sofort konstant bleibende Leitfähigkeit der Lösung.

Beim langsamen Eindunstenlassen dieser Flüssigkeit in kohlensäurefreier Atmosphäre krystallisiert Cotarnin vom Schmelzpunkt 132^0 aus.

Leitet man in die klare Lösung der Base, ebenso wie in die wässerige Lösung von festem Cotarnin bis zur Sättigung Kohlendioxyd ein, so erhält man eine bedeutend schwächere, alkalische Reaktion und mit Barytwasser einen kräftigen Niederschlag. Beim Eindunsten hinterbleibt ein wasserlösliches Carbonat, das bei 119° unter Zersetzung schmilzt.

Beim Behandeln von Cotarnin mit Schwefelwasserstoff entstehen gelbe, übelriechende Öle, welche nicht erstarren und jedenfalls aus Thioalkoholen oder -aldehyden bestehen.

Stärke der Cotarninbase.

I.

Aus den Leitfähigkeitswerten wurde nach *Ostwald* in bekannter Weise der Dissociationsgrad und daraus die Affinitätsconstante (100 k) bestimmt.

Cotarninchlorhydrat wurde mittels Silberoxyd entchlort und die Lösung der Base geleitet: t = 25°.

υ	μ	100 m	100 k
64	116,3	51,4	0,8493
128	139,5	61,6	0,7720
256	158,6	70,0	0,6378
512	169,8	75,0	0,4394.

II.

Cotarninchlorhydratlösung mit Natriumhydroxyd versetzt, ergab nach Abzug des Chlornatriums

t = 25°.

υ	μ	100 m	100 k
64	105,2	46,5	0,6316
128	127,7	56,4	0,5700
256	145,6	64,3	0,4523
512	155,2	68,5	0,2896
1024	157,5	69,5	0,1546

Messungen mit Lösungen von festem Cotarnin folgen später.

Bei den vorstehenden Messungen wurde $\mu\infty$ der Cotarninbase zu 226 angenommen. Dieser Wert wurde als Summe von 196 (a'OH 25^0) und a'Cotarninium 30 berechnet. Letztgenannte Zahl erhielt ich aus Messungen von Cotarninchlorhydrat bei 25^0: $\mu_{32} = 86{,}6$. Hieraus ergiebt sich $\mu\infty = 86{,}6 + 14 = 100{,}6$; durch Subtration von Cl = 70,2 folgt a' für Cotarninium zu 30,4.

Dieser Wert stimmt recht gut mit den *Bredig*'schen Wanderungsgeschwindigkeiten von

	Atomzahl	a'
Trimethyl-α-naphtylammonium	30	30,6
„ „ -β- „ „	30	30,4
Cotarninium	30	30,4

Die auffallende Thatsache, dass die Konstante bei wachsender Verdünnung zurückgeht, ist, da das verwendete Präparat zweifellos rein war, schwierig zu erklären (s. später S. 58).

Die Konstante stieg auch beispielsweise wieder, als eine im Exsiccator konzentrierter gemachte Lösung gemessen wurde.

		100 m	100 k
zuerst:	$\mu_{256} = 145{,}5$	64,3	0,4523
später:	$\mu_{136{,}2} = 129{,}0$	57,1	0,5573

Die wässrige Cotarninlösung ergiebt bei Anwendung von Methylorange einen anderen (höheren) Titer als von Phenolphtalein.

Den folgenden Messungen der wässerigen Cotarninlösungen aus festem Cotarnin wurde der Titer, wie er mit Methylorange erhalten wurde, zu Grunde gelegt, aber auch hier, wie oben das auffallende Zurückgehen der Affinitätskonstante beobachtet.

Wässerige Lösung aus festem Cotarnin bei 25^0.

υ	μ	100 m	100 k
128	124,2	54,86	0,5202
256	140,2	61,91	0,3934
512	146,3	64,62	0,2304
1024	148,2	65,46	0,1210.

Dieselbe Lösung bei 0^0.

a·Cotarninium bei 0^0 lässt sich ziemlich sicher zu 16 schätzen; folglich $\mu\infty$ für Cotarniniumhydrat bei $0^0 = 116 + 16 = 132$.

υ	μ	100 m	100 k
128	53,5	40,53	0,2154
256	60,9	46,14	0,1544
512	66,1	50,08	0,0982
1024	68,5	51,89	0,0547.

Aus einem Vergleich der Messungen bei 0^0 und 25^0 lässt sich auch ersehen, dass der Cotarninbase ein merkwürdig grosser Temperaturkoeffizient zukommt:

v	μ_{250}	100 m	β_{0-25^0}
128	124,2	53.5	0,0528
256	140,2	60,9	0,0521
512	146,2	66,1	0,0485
1024	148,2	68,5	0,0465.

Die Beobachtung, dass die Leitfähigkeitswerte des Systems (Cotarninchlorhydrat + Natriumhydroxyd) stets kleiner ausfielen, als diejenigen der Lösung der Base (aus dem Chlorhydrat mit Silberoxyd dargestellt), erklärte sich dadurch, dass Alkalisalze nachweisbar die Dissociation der Base stark zurückdrängen. So ergab ein Versuch, bei dem Cotarninlösung mit reinem Chlorkalium zusammengeleitet wurde, folgendes Resultat:

μ_{128} Cotarnin + μ_{128} Chlorkalium

v	Gesamt-μ	μ_{KCl}	μ_{Base}	Base allein	Differenz
256	266,4 —	135,9 =	130,5	140,2	9,7
512	275,7 —	137,2 =	138,5	146.2	7,7
1024	280,0 —	139,9 =	140,1	148,2	8,1.

Diese Abnormitäten: zurückgehende Konstante bei wachsender Dissociation, abnormer Temperaturkoeffizient, Verhalten gegen Chlornatrium, lassen sich wohl nur dadurch erklären, dass sich hier zwei oder mehrere Basen im beweglichen Gleichgewichte befinden, vielleicht die offene Aldehydbase *Rosers* und die noch ringförmige Carbinolbase, eventuell daneben auch die echte Ammoniumbase vom Typus des Cotarninchlorhydrats.

Cotarnin und Blausäure.

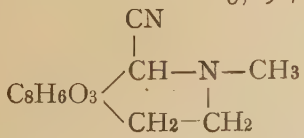
Die stark alkalische Lösung der Base (aus Chlorhydrat mit Silberoxyd), ebenso wie die wässerige Lösung aus festem Cotarnin lassen sich, allerdings nur bei Verwendung von Phenolphtalein als Indikator, mit Blausäure neutralisieren.

Gelegentlich wurde hier auch konstatiert, dass eine Cyankaliumlösung selbst (ebenso Kaliumhydroxyd in Lösung) bei Anwendung von Phenolphtalein als Indikator mit überschüssiger Blausäure anscheinend neutralisiert werden kann; diese auf Phenolphtalein neutral reagierende Flüssigkeit reagiert aber auf Lakmus und Methylorange alkalisch.

Versetzt man eine Cotarninchlorhydratlösung mit reiner Cyankaliumlösung und etwas Blausäure, um hydrolytisch erzeugtes Kali unschädlich zu machen, so erhält man zunächst eine ölige Abscheidung, welche im Kältegemisch erstarrt. Es wird ein kleinkrystallinischer, weisser Körper vom Schmp. 86° erhalten.

Die Analyse des Körpers ergab die Formel des Cotarnincyanides: $C_{13}H_{14}N_2O_3$.

0,1793 g Substanz gaben 0,4209 g CO_2 und 0,0921 g H_2O, entsprechend: 64,01 % C
5,70 % H
berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3$. 63,41 % C
5,69 % H



Für ein Blausäure-Anlagerungsprodukt

$$C_8H_6O_3 < \begin{matrix} CHO \cdot HCN \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHCH_3 \end{matrix} = C_{13}H_{16}N_2O_4$$

würde sich berechnen 59,46 % H
6,06 % H.

Die vorhin erwähnte zuerst entstehende, ölige Abscheidung könnte vermutungsweise ein solches Anlagerungsprodukt sein, das dann in das einfache Cyanid überginge.

In kaltem Wasser ist das Cyanid nur in Spuren löslich; etwas mehr in warmem Wasser, woraus es sich aber beim Erkalten wieder vollständig ausscheidet. Die Lösungen zeigen keine Cyanreaktion; die Substanz ist also, gemäss oben angegebener Formel, ein Carbinolcyanid vom Typus der Pseudobase und nicht etwa ein Ammoniumcyanid vom Typus der Cotarninsalze.

Die Leitfähigkeit der Lösung ist überaus gering; sie beträgt bei 25^0 $s = 3 \times 10^{-5}$, ist also nur 15mal so gross als die reinsten Wassers.

Das Cyanid ist säurebeständig; es verändert sich beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure nicht. Mit Salpetersäure tritt eine Zersetzung ein, indem sich ein gelblicher Körper vom Schm. P. 170^0 bildet.

Alkoholate der Pseudobasen.

Bezüglich der Konstitution der eigentümlichen Alkoholate der Pseudobasen, welche von *Decker* zuerst dargestellt wurden, ist bereits das Wesentliche im allgemeinen Theil ausgesagt.

Ich habe ein solches Alkoholat durch Auflösen von Methylphenylacridol in Aethylalkohol und Abdunsten der Lösung dargestellt.

Dieses Alkoholat löst sich in Säuren glatt auf zu dem betreffenden Ammoniumsalze unter Freiwerden des Alkohols. Auch in wasserfreien Lösungsmitteln z. B. in benzolischer Lösung, erhält man durch Einleiten von trockner Salzsäure sofort Methylphenylacridiniumchlorid zurück.

Anhang.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit starker Basen.

Um den „Kohlensäurefehler“ bei der Messung starker oder zersetzlicher Basen, wie beispielsweise des Pyridin- oder Chinolinmethyliumhydrates, zu reducieren, wurde versucht, die Basen aus ihren Sulfaten mit der aequivalenten Menge Baryt abzuscheiden und die Leitfähigkeit dieser Flüssigkeit, ohne das ausgeschiedene Bariumsulfat abzufiltrieren, zu bestimmen.

Durch Anwendung von Bariumhydroxyd ist Kohlendioxyd in dem einen Teil der Versuchsflüssigkeit vollständig ausgeschlossen und durch Mischen der beiden Flüssigkeiten im Widerstandsgefäss selbst und sofortige Messung die Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft so gut wie ausgeschlossen. Selbstverständlich ist jede Lösung von bestimmter Verdünnung frisch auf dieselbe Weise zu bereiten.

Man stellt sich also erstens eine chlorfreie Barytlösung von bestimmter Verdünnung ($^1/_{16}$ . . . . . $^1/_{256}$)

her, deren Titer durch Methylorange als Indikator bestimmt wurde und zweitens eine ebenso starke, reine Lösung des Sulfates der betr. Base in Leitfähigkeitswasser; letzteres war vorher noch mittels Durchleitens gereinigter Luft von etwa absorbierter Kohlensäure befreit worden und war, entsprechend der spezifischen Leitfähigkeit von 1 bis $1{,}5 \times 10^{-6}$, von tadelloser Beschaffenheit. Alsdann werden beide Lösungen im Thermostaten auf die Versuchstemperatur gebracht und je 10 ccm derselben vermittelst genau kalibrierter Pipetten in dem mit Deckel verschliessbaren Widerstandsgefäss zusammengebracht. Noch besser ist es, damit völlig gleiche Volumina gemischt werden, mit derselben Pipette zuerst 10 ccm der Sulfatlösung und nach raschem Reinigen und Trocknen derselben 10 ccm der Barytlösung in das Gefäss zu geben. Durch Bewegung der Elektrodenplatten wird rasch gemischt und nunmehr direkt gemessen. In einer gleichzeitig bereiteten Probe wurde stets die Abwesenheit überschüssigen Baryts oder Sulfates konstatiert.

Das in der Flüssigkeit suspendierte Bariumsulfat übte keinen Einfluss auf das Ton-Mininum im Telephon, das stets ausserordentlich scharf war, aus; es liess sich nach der Messung von den Elektroden leicht mit destilliertem Wasser abspülen und veränderte dieselben nachweislich nicht im geringsten, da die Widerstandskapazität des Gefässes nach einer solchen Versuchsreihe den ursprünglichen Wert beibehalten hatte.

Es gelang mir, wie aus der früher angeführten Zusammenstellung ersichtlich ist, mit Hilfe dieser

Methode bei starken Basen vom Dissociationsgrade des Kalis stets um einige Einheiten grössere Werte zu erhalten.

Selbstverständlich muss bei genauen Messungen eine Korrektur angebracht, nämlich die allerdings sehr geringe Leitfähigkeit des Bariumsulfates selbst abgezogen werden. Diese äussert sich erst bei starken Verdünnungen störend.

Reines Bariumsulfat besass, mit Leitfähigkeitswasser turbiniert, bei 25^0, die spezifische Leitfähigkeit

$$s = 7{,}9 \times 10^{-6}$$

also eine nur etwa 4 mal so grosse, als reinstes Wasser.

Als ich 20 ccm $^1/_{250}$ norm. Barytlösung im Widerstandsgefäss mit einer Spur Phenolphtalein versetzte und mit $^1/_{250}$ normaler reiner, stickoxydfreier Schwefelsäure bis zur Entfärbung titrierte, zeigte diese Flüssigkeit die spezifische Leitfähigkeit $s = 10 \times 10^{-6}$. Als ich im umgekehrten Falle zur reinen verdünnten Schwefelsäure im Leitfähigkeitsgefässe Barytlösung bis zum Umschlag des Indikators zugab, erhielt ich die spezifische Leitfähigkeit $s = 8{,}6 \times 10^{-6}$; sie war also in beiden Fällen etwas höher, als bei Anwendung von Bariumsulfat, was selbstverständlich durch den geringen Überschuss von Schwefelsäure bezw. Baryt bedingt war.

Das Mittel 9×10^{-6} habe ich der folgenden Korrektionstabelle zu Grunde gelegt.

Es sind danach von der beobachteten Gesamtleitfähigkeit in einer Lösung (Sulfat und Baryt) zu subtrahieren:

Für v 32	$9 \times 32 \times 10^{-3}$	=	0,3	Einheiten
64	„ 64 „	=	0,5	„
128	„ 128 „	=	1,1	„
256	„ 256 „	=	2,2	„
512	„ 512 „	=	4,4	„
1024	„ 1024 „	=	8,8	„

Lebenslauf.

Ich, Max Heinrich Kalb, Sohn des verstorbenen Optikers Peter Konrad Kalb, und seiner Gattin Ida Adelheid, bin am 1. August 1871 zu Nürnberg geboren und protestantischer Konfession. Meine Schulbildung genoss ich in der Vorbereitungsschule zur Handelsschule, der kgl. Realschule und der chemisch-technischen Abteilung der kgl. Industrieschule zu Nürnberg, welch' letztere ich im Jahre 1889 absolvierte, um die technische Hochschule in München zu beziehen. Im Jahre 1893 siedelte ich an die Universität Würzburg über; meinen militärischen Pflichten genügte ich im Jahre 1896/97 beim 14. Infanterie-Regiment in Nürnberg. Nach meiner Immatrikulation an der Universität Würzburg arbeitete ich vom Wintersemester 1897 bis Sommersemester 1899 unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch. Seit 1. Oktober 1898 bin ich Assistent am chemischen Institut der Universität Würzburg.

Ich besuchte die Vorlesungen, resp. Laboratorien der Herren Professoren:

Dr. Harz, Dr. Haushofer, Dr. Kiliani, Dr. v. Miller, Dr. Sohncke und Dr. Stölzel in München; Dr. Beckenkamp, Dr. Hantzsch, Dr. Medicus, Geheimrat Dr. Röntgen und Dr. Tafel in Würzburg.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.